

DEUTSCHES REICH



AUSGEGEBEN AM
19. OKTOBER 1942

REICHSPATENTAMT
PATENTSCHRIFT

Nr 726714

KLASSE 12o GRUPPE 19 03

I 59449 IVd/12o

* Dr. Walter Reppe und Dr. Ernst Keyssner in Ludwigshafen, Rhein, *
sind als Erfinder genannt worden.

I. G. Farbenindustrie AG. in Frankfurt, Main
Verfahren zur Herstellung von Alkoholen der Acetylenreihe

Zusatz zum Patent 725 326

Patentiert im Deutschen Reich vom 30. Oktober 1937 an

Das Hauptpatent hat angefangen am 28. August 1937

Patenterteilung bekanntgemacht am 10. September 1942

Gemäß § 2 Abs. 2 der Verordnung vom 28. April 1938 ist die Erklärung abgegeben worden,
daß sich der Schutz auf das Land Österreich erstrecken soll.

Gegenstand des Patents 725 326 ist ein
Verfahren zur Herstellung von Alkoholen der
Acetylenreihe aus Aldehyden und Acetylen,
bei dem man diese Ausgangsstoffe unmittelbar
5 miteinander in Gegenwart von Schwermetallen
der 1. und 2. Gruppe des periodischen Systems
oder deren Verbindungen und säurebindend
wirkenden Stoffen umsetzt. Insbesondere
eignen sich als Katalysatoren Kupfer und
10 seine Salze sowie Kupferacetylenid.

Es wurde nun gefunden, daß man Alkohole
der Acetylenreihe aus Aldehyden und Acetylen
auch erhält, wenn man diese Ausgangsstoffe
unmittelbar miteinander nur in Gegenwart
15 von Acetylenverbindungen der Schwermetalle
der 1. und 2. Gruppe des periodischen Systems,
also in Abwesenheit säurebindend wirkender
Stoffe, umsetzt.

Die Herstellung der als Katalysator die-
nenden Verbindungen geschieht in an sich

bekannter Weise, z.B. durch Einwirkenlassen
von Acetylen auf Salze der genannten Schwer-
metalle, z.B. Kupferphosphat, -acetat, -chlorür,
-chlorid, ammoniakalisches Kupfersulfat, Sil-
bernitrat oder Quecksilberchlorid. Die er- 25
haltenen Acetylen-schwermetallverbindungen
werden abfiltriert, von Resten der anhaftenden
Lösung durch Auswaschen befreit und in
feuchter Form weiterverwendet. Kupfer-
acetylenid kann beispielsweise in an sich üb- 30
licher Weise durch Einleiten von Acetylen in
eine kalte Lösung von Kupfersulfat, Ammo-
niak und Hydroxylaminchlorhydrat, Abfiltrie-
ren und Auswaschen, Silberacetylenid in ent-
sprechender Weise durch Einleiten von Ace- 35
tylen in eine ammoniakalische Silbernitrat-
lösung hergestellt werden.

Die Umsetzung von Acetylen mit Aldehyden
in Gegenwart der Acetylen-schwermetallver-
bindungen wird in der im Hauptpatent 40

BEST AVAILABLE COPY

725 326 näher beschriebenen Weise bewirkt. Man kann unter gewöhnlichem wie auch unter erhöhtem Druck arbeiten. Es entstehen nach dem vorliegenden Verfahren sowohl einwertige als auch zweiwertige Alkohole der Acetylenreihe.

Beispiel 1

50 Teile 30%ige Formaldehydlösung werden mit 1 Teil Kupferacetylenid und 0,15 Teilen Silberacetylenid, die beide innig mit 2 Teilen Fullererde vermischt sind, versetzt und in einem Rührautoklaven aus Edelstahl bei 100° mit einem Acetylen-Stickstoff-Gemisch im Volumenverhältnis 2:1 bis zur Sättigung behandelt. Beim Aufarbeiten des Umsetzungserzeugnisses durch Abfiltrieren vom Katalysator und Abdampfen des Wassers erhält man in 90%iger Ausbeute (berechnet auf den eingesetzten Formaldehyd) Butin-2-diol-1,4 neben geringen Mengen Propargylalkohol.

Beispiel 2

25 Eine Mischung von 800 Teilen Acetaldehyd und 400 Teilen Wasser versetzt man mit 292 Teilen eines feuchten Katalysators, der neben Wasser 42 Teile Kupferacetylenid enthält, die auf 100 Teilen Fullererde niederschlagen sind. In einem Rührautoklaven aus Chrom-Nickel-Stahl preßt man nun zu der Mischung Stickstoff von 5 Atm. Druck und Acetylen von 10 Atm. Druck und erhitzt dann so lange auf 120 bis 125°, bis etwa 100 Teile 35 Acetylen aufgenommen sind. Dies erfordert etwa 20 bis 22 Stunden. Die Umsetzungsmischung wird vom Katalysator abgesaugt, den man dann noch mit etwa 300 Teilen Wasser nachwäscht. Die Filtrate werden 40 nach dem Abdestillieren des Wassers und des nicht umgesetzten Acetaldehyds fraktioniert destilliert. Man erhält so 100 Teile Hexin-3-diol-2,5 ($Kp_{2\text{mm}}$: 110 bis 120°) und etwa 45 230 Teile Butin-3-ol-2 ($Kp_{750\text{mm}}$: 108 bis 110°): etwa 270 Teile Acetaldehyd werden ebenfalls zurückgewonnen. Die Ausbeuten, berechnet auf den eingesetzten Acetaldehyd, betragen für Hexin-3-diol-2,5 9,6%, für Butin-3-ol-2 18,1% bzw. berechnet auf den 50 umgesetzten Acetaldehyd 15,8% und 28%.

Beispiel 3

Eine Mischung von 1000 Teilen 94%igem Butyraldehyd mit 292 Teilen des in Beispiel 2 beschriebenen Katalysators behandelt man in einem Druckgefäß aus Edelstahl mit Acetylen in der im Beispiel 2 beschriebenen Weise. Bei einer Umsetzungstemperatur von 120 bis 130° ist die Umsetzung nach etwa 36 Stunden 60 beendet, wobei etwa die Hälfte der zur Bildung eines Monoalkohols theoretisch erforder-

lichen Acetylenmenge aufgenommen wird. Die Aufarbeitung geschieht in der in Beispiel 2 beschriebenen Weise. Man erhält etwa 400 Teile Hexin-5-ol-4 ($Kp_{10\text{mm}}$: 55 bis 60°) 65 und 100 Teile Decin-5-diol-4,7 ($Kp_{2\text{bis } 3\text{mm}}$: 110 bis 115°), was einer Ausbeute von etwa 46% an Monoalkohol und 13% an Dialkohol, berechnet auf den umgesetzten Butyraldehyd, entspricht. 295 Teile des nicht mit Acetylen 70 umgesetzten Butyraldehyds werden zurückgehalten, der Rest verharzt.

Dodecylaldehyd liefert unter ähnlichen Bedingungen n-Tetradecin-13-ol-12 ($Kp_{1\text{mm}}$: 182 bis 188°). 75

Beispiel 4

1100 Teile Oenanthaldehyd werden 24 Stunden lang bei 120 bis 130° in einem Druckgefäß aus Edelstahl mit Acetylen behandelt. 80 Als Katalysator dient die in Beispiel 2 angegebene Fällung von Kupferacetylenid auf Fullererde, die mit Wasser gewaschen, dann mit Dioxan gewaschen wurde und aus der dann schließlich das noch darin enthaltene 85 Dioxan durch Zugabe von wenig Oenanthaldehyd verdrängt wurde.

Nach dem Erkalten wird das Umsetzungsgemisch vom Katalysator abfiltriert und fraktioniert. Man erhält zunächst 700 Teile 90 Oenanthaldehyd und dann 150 Teile Nonin-8-ol-7 ($Kp_{2\text{mm}}$: 63 bis 64°) und 65 Teile n-Hexadecin-8-diol-7,10 ($Kp_{1\text{bis } 2\text{mm}}$: 170 bis 172°). Die Ausbeuten betragen, berechnet auf umgesetzten Oenanthaldehyd, 30,6 und 95 14,6%.

In entsprechender Weise kann man aus Crotonaldehyd mit Hilfe eines mit Crotonaldehyd nachgewaschenen Kupferacetylenidkatalysators bei einer Umsetzungstemperatur 100 von 100 bis 125° Hexen-2-in-5-ol-1,4 ($Kp_{760\text{mm}}$: 153 bis 154°) und Dekadien-2,8-in-5-diol-4,7 ($Kp_{1\text{mm}}$: 103 bis 105°) gewinnen.

Beispiel 5

1250 Teile Benzaldehyd werden in Anwesenheit des in Beispiel 2 beschriebenen Katalysators 33 Stunden lang bei 120 bis 130° mit Acetylen behandelt. Nach dem Aufarbeiten in üblicher Weise erhält man 110 105 Teile Phenyl-1-propin-2-ol-1 ($Kp_{2\text{mm}}$: 92 bis 93°) als fast farblose Flüssigkeit. 900 Teile Benzaldehyd erhält man unverändert zurück. Die Ausbeute beträgt 6,7%, 115 berechnet auf den eingesetzten Aldehyd, bzw. 24%, berechnet auf den umgesetzten Aldehyd.

Beispiel 6

Zu einer Mischung von 500 Teilen 30pro- 120 zentiger Formaldehydlösung, 1500 Teilen Tetrahydrofuran und 21 Teilen des in Bei-

spiel 2 beschriebenen Katalysators, die sich in einem Druckgefäß aus Edelstahl befindet, preßt man Stickstoff und Acetylen in der in Beispiel 2 beschriebenen Weise ein. Man preßt 5 Acetylen bei 100 bis 105° ständig nach, bis nach etwa 23 Stunden etwa 70 % der zur Bildung des Propargylalkohols erforderlichen Acetylenmenge aufgenommen sind. Dann destilliert man das Tetrahydrofuran mit Wasser 10 bei gewöhnlichem Druck ab und nunmehr unter vermindertem Druck bei 40 bis 50 mm Hg-Druck den Propargylalkohol, gemeinsam mit weiteren Wassermengen. Aus dem Rückstand kann man in der in Beispiel 1 beschriebenen Weise 15 64 Teile Butin-2-diol-1, 4 vom $Kp_{1 \text{ bis } 2 \text{ mm}}$ 115 bis 120° gewinnen. Die wässrige Propargylalkohollösung wird mit Kaliumcarbonat bis zur Sättigung versetzt, wobei sich der Alkohol als Öl abscheidet. Er

wird mit Äther aufgenommen, mit Kalium- 20 carbonat getrocknet, neutralisiert und dann destilliert. Man erhält 174 Teile reinen Propargylalkohol. Die Ausbeute, berechnet auf eingesetzten Formaldehyd, beträgt 57 % für Propargylalkohol und 27 % für Butin-2- 25 diol-1, 4.

PATENTANSPRUCH:

Weitere Ausbildung des Verfahrens zur 30 Herstellung von Alkoholen der Acetylenreihe aus Aldehyden und Acetylen gemäß Patent 725 326, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung in Gegenwart von Acetylenverbindungen der Schwermetalle 35 der 1. und 2. Gruppe des periodischen Systems ohne Zusatz säurebindend wirkender Stoffe ausgeführt wird.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

THIS PAGE BLANK (USPTO)